



Docket No.: A5868.0031  
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:  
Fumiki Murakami

Application No.: 10/648,375

Filed: August 27, 2003

Art Unit: Not Yet Assigned

For: PHOSPHAZENE COMPOSITION Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-268112	September 13, 2002
Japan	2002-282670	September 27, 2002

In support of this claim, a certified copy of each original foreign application is filed herewith.

Dated: September 9, 2003

Respectfully submitted,

By \_\_\_\_\_

Charles E. Miller

Registration No.: 24,576  
DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP  
1177 Avenue of the Americas  
41st Floor  
New York, New York 10036-2714  
(212) 835-1400  
Attorney for Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月13日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-268112  
Application Number:

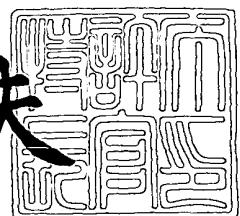
[ST. 10/C] : [JP2002-268112]

出願人 旭化成株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065153

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020715

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 71/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内

【氏名】 中橋 順一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内

【氏名】 村上 史樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

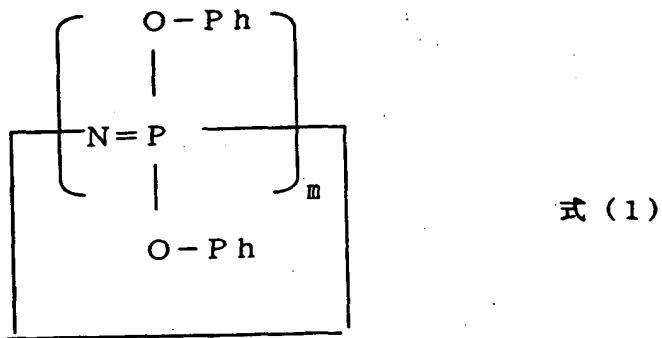
【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)を有する環状フェノキシホスファゼンを80wt%以上含有し、TGAによる不活性ガス雰囲気中、昇温速度10°C/minで常温から600°Cまで加熱した時の500°Cにおける重量保持率が15%以下であることを特徴とするフェノキシホスファゼンと樹脂からなる組成物。

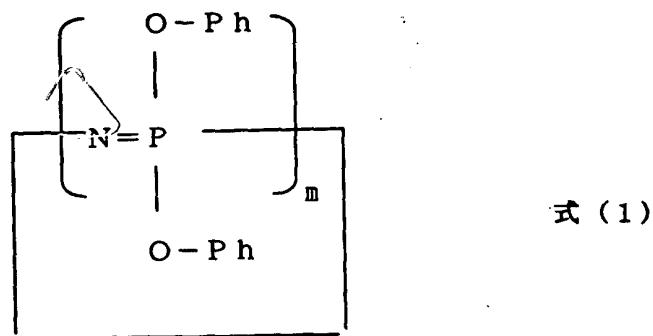
【化1】



(式中mは3または4。Phはフェニル基。)

【請求項2】 下記式(1)を有する環状フェノキシホスファゼンを80wt%以上含有し、TGAによる不活性ガス雰囲気中、昇温速度10°C/minで常温から600°Cまで加熱した時の500°Cにおける重量保持率が10%以下であることを特徴とするフェノキシホスファゼンと樹脂からなる請求項1に記載の組成物。

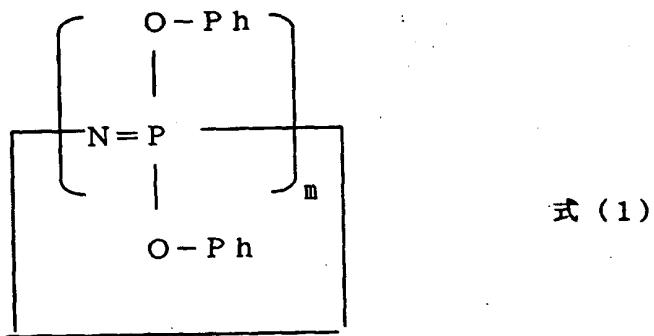
## 【化2】



(式中mは3または4。Phはフェニル基。)

**【請求項3】** 下記式(1)を有する環状フェノキシホスファゼンを80wt%以上含有し、TGAによる不活性ガス雰囲気中、昇温速度10°C/minで常温から600°Cまで加熱した時の500°Cにおける重量保持率が5%以下であることを特徴とするフェノキシホスファゼンと樹脂からなる請求項1に記載の組成物。

## 【化3】



(式中mは3または4。Phはフェニル基。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、環境面で好ましい難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

従来、難燃性樹脂組成物用難燃剤としては、ハロゲン系化合物、水酸化化合物、燐系化合物、窒素系化合物などが使用されてきている。

近年、環境問題から、非ハロゲン難燃剤への要求が強くハロゲン元素を分子内に含まない各種難燃剤が検討されている。その中で、燐系難燃剤はその難燃化効果が多く樹脂に対して認められることもあり、有力候補である。

燐系難燃剤としては、赤燐、燐酸エステル、縮合燐酸エステルなどが実用に供されているが、いずれも問題を抱えていた。赤燐は、水分と熱の影響でフォスファインを発生することによる毒性問題や、金属腐食を引き起こす問題、燐酸エステル、縮合リン酸エステルは、燐含有率が高くなないので、添加量が多く必要でそのため機械的物性、熱的物性が下がったり、コストが高くなったりする問題があった。

## 【0003】

近年、ホスファゼン系化合物が、燐含有率が高いこと也有って、注目されてきている。中でもフェノキシホスファゼンがその高い耐熱性、耐加水分解性、難燃性によって高い評価を受けている（例えば、特許文献1～5参照。）。

しかし、フェノキシホスファゼンは、その製法から一般に、重合度の異なる環状物、鎖状物の混合物として得られ、また、Pに結合した置換基全てが必ずしもフェノキシ置換基でないものが得られ、樹脂に添加した場合、難燃化効果が著しく劣ったり、熱可塑性樹脂に添加した場合は、成形流動性を著しく低下させるフェノキシホスファゼンが存在し、フェノキシホスファゼンの有用性を著しくそごねていた。

## 【0004】

### 【特許文献1】

特公平3-73590号公報

### 【特許文献2】

特開平9-71708号公報

### 【特許文献3】

特開平8-225714号公報

**【特許文献4】**

WO 99-19383号

**【特許文献5】**

PCT-JP01-7610

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】**

フェノキシホスファゼンであって、樹脂に添加した場合、高い難燃化効果を示し、かつ熱可塑性樹脂に添加した場合は良好な成形流動性を示すフェノキシホスファゼンを添加した樹脂組成物を示すことにある。

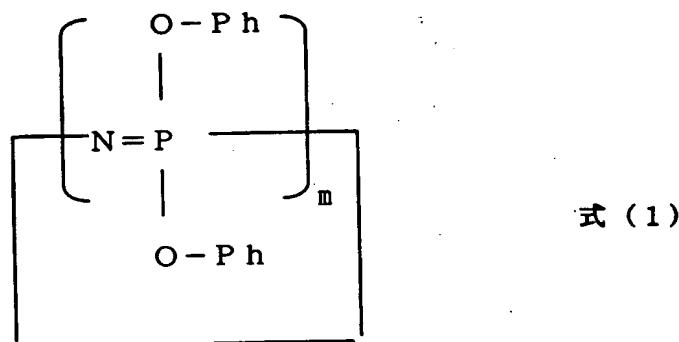
**【0006】**

**【課題を解決するための手段】**

難燃性に優れ、熱可塑性樹脂に添加した場合、成形流動性にも優れた特性を安定して示すフェノキシホスファゼンを得るべく鋭意検討した結果、フェノキシホスファゼンであって、下記式(1)を有する環状フェノキシホスファゼンを80wt%以上含有し、TGAによる不活性ガス雰囲気中、昇温速度10°C/minで常温から600°Cまで加熱した時の500°Cにおける重量保持率が10%以下であることを特徴とするフェノキシホスファゼンと樹脂からなる組成物が、

**【0007】**

**【化4】**



(式中mは3または4。Phはフェニル基。)

## 【0008】

難燃性、成形流動性とともに安定して優れる組成物であることを見出し、本発明に至った。

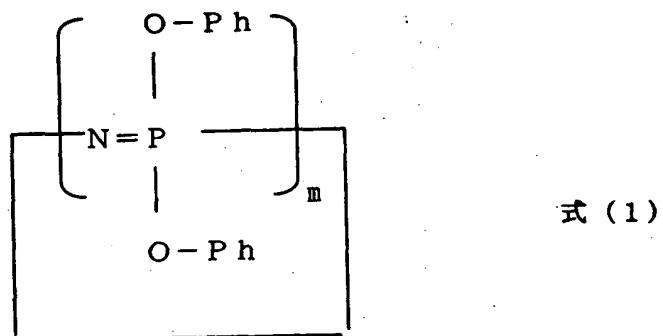
## 【0009】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるフェノキシホスファゼンは、下記式（1）を有する環状フェノキシホスファゼンを80wt%以上含有しており、TGAによる不活性ガス雰囲気中、昇温速度10°C/minで常温から600°Cまで加熱した時の500°Cにおける重量保持率が、15%以下であることを特徴とするフェノキシホスファゼンと樹脂からなる組成物である。

## 【0010】

## 【化5】



(式中mは3または4。Phはフェニル基。)

## 【0011】

ホスファゼン化合物は、公知の化合物であり、例えばJames E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West著、"Inorganic Polymers" Prentice-Hall International, Inc., 1992, p61-p140に記載されている。これらホスファゼン化合物を得るための参考文献および合成例は、特公平3-73590号公報、特開平9-1708号公報、特開平9-183864号公報および特開平11-181429号公報等に開示されている。

## 【0012】

本発明において、樹脂は、一般に工業的に生産・使用されている樹脂であって、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂を含む。

熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、A B S、ポリスチレン、H I P S、ポリエチレン、ポリプロピレン、など工業的に供されている樹脂、及びこれら樹脂2以上を混合して得られる樹脂が挙げられる。

#### 【0013】

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂など工業的に供されている樹脂及びこれら樹脂2以上を混合して得られる樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を混合して得られる樹脂も使用しうる。

フェノキシホスファゼンと樹脂との配合比は、難燃性が発現するために必要なフェノキシホスファゼン配合量を添加すれば良い。フェノキシホスファゼンと樹脂の合計量100重量部に対して、フェノキシホスファゼン添加量が1～50重量部、好ましくは3～40重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。

#### 【0014】

本発明の樹脂組成物には、一般に樹脂に添加される添加剤を添加することができる。例えば、ガラス繊維、ガラスフレーク、カオリンクレー、タルク、マイカ等の無機充填剤やその他の繊維状、非繊維状補強剤。また、耐衝撃付与剤としてゴム状重合体、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体およびそれらの水素添加物などの熱可塑性エラストマー。更に他の特性を付与するため、または本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、酸化防止剤、及び紫外線吸収剤などの安定剤、帶電防止剤、離型剤、染顔料、あるいはその他の樹脂を添加することができる。また、従来から知られた各種難燃剤および難燃助剤、例えば結晶水を含有する水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、ホウ酸亜鉛化合物、スズ酸亜鉛化合物、さらにはシリカ、カオリンクレー、タルクなどの無機ケイ素化合物を添加して更なる難燃性の向上も可能である。

#### 【0015】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではない。熱可塑性樹脂においては、2軸押出機、1軸押出機、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。その中でも押出機による混合が、生産性の面で好ましい。混合温度は、ベース樹脂の好ましい加工温度に従えばよい。熱硬化性樹脂においては、溶媒に溶解して樹脂原料、硬化剤、硬化促進剤、難燃剤などを混合し、加熱硬化反応、乾燥を行う方法、溶媒を使用せず同様の反応を行う方法などが挙げられる。

### 【0016】

#### 【発明の実施の形態】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

実施例および比較例で用いた各成分は以下のものである。

##### (A-1) ポリフェニレンエーテル (PPE)

PPE-1 : 30℃のクロロホルム溶液で測定した $\eta$  sp/cが0.54のポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル。

##### (A-2) ゴム補強ポリスチレン (HIPS)

ゴム含量9%、30℃、トルエン溶液で測定したマトリックスポリスチレンの $\eta$  sp/cが0.64、体積平均ゴム粒子径が1.5 μmのゴム補強ポリスチレン。

##### (B) フェノキシホスファゼン化合物

(FR1~9) : 6員環および8員環を主成分とするクロロホスファゼン混合物とカリュウムフェノラートを反応して得られたフェノキシホスファゼン合成物。

### 【0017】

実施例および比較例の難燃剤のTGA及び樹脂組成物の難燃性、流動性は、以下の方法及び条件で行った。

#### (1) TGA

難燃剤10mgを、パーキンエルマー社製Thermal Analysis System 7 Seriesを用いて、窒素気流30ml/min中、10℃/minで昇温して、600℃まで昇温したとき、500℃における重量を、100℃における重量で除して

100を乗じた値を、500°Cにおける重量保持率として表2に記載した。

### (2) 難燃性

UL-94 垂直燃焼試験に基づき、1/16インチ厚みの射出成形試験片を用いて測定し、10回接炎時の平均燃焼時間と燃焼時の滴下物による脱脂綿着火の有無を評価した。

### (3) MFR

ISO

### 【0018】

#### 【実施例1～9、比較例1、2】

各成分を表1、表2に示す割合で混合し、加熱シリンダーの最高温度を300°Cに設定したスクリュー直径25mmの二軸押出機に供給して、スクリュー回転数300 rpmで溶融混合し、ストランドを冷却裁断して樹脂組成物ペレットを得た。

次に、得られた樹脂組成物ペレットを、射出成形により240～290°Cにて物性試験片を成形し、上記試験法により物性試験を行い、表1および2の結果を得た。

### 【0019】

#### 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
		FR1	FR2	FR4	FR8	FR9
C3	wt%	100	97.7	93.6	69	92.3
C4	wt%	0	1	4	20	3.1
C5以上、その他	wt%	0	1.3	2.4	11	4.6
TGA残差	wt%	1.8	3.5	4.3	6.1	11.7
燃焼時間(Max)	秒	2.7	3.9	3.4	4.4	119
MFR	g/10min	8.2	8.8	8.2	8.9	6.4

### 【0020】

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2	実施例9
		FR1	FR3	FR5	FR6	FR7	FR8
C3	wt%	100	89.7	98.1	81.5	66.3	69
C4	wt%	0	6.2	1.8	18.4	29.6	20
C5以上、その他	wt%	0	4.1	0	0	4.1	11
TGA残差	wt%	1.8	4.3	2.2	6.1	20	3.8
燃焼時間(Max)	秒	4.3	4.8	3.5	6.9	29.4	3.9
MFR	g／10min	30.2	29	28.9	27.9	20.7	28.3

## 【0021】

## 【発明の効果】

本発明は、ハロゲンを含まず、難燃性に優れ、射出成形時の発煙、金型への難燃剤の付着等の問題点がない環境上好ましい、高度の難燃性を有する樹脂組成物を提供する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲンを含まず、高度の難燃性を有し、熱可塑性樹脂にあっては成形流動性にすぐれる樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 特定のホスファゼン化合物と樹脂からなる組成物。

【選択図】 選択図なし

特願 2002-268112

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 22日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 住所変更  
氏 名 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
旭化成株式会社